استفاده از بیناب‌نمایی رامان و فروشکست القایی لیزری به‌منظور شناسایی مواد منفجره

سمانه شهاب، مرضیه همتی فارسانی، ابوالحسن مبشری، سید محمدرضا دربانی

پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک و لیزر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان

چکیده – مشابه بودن عناصر تشکیل‌دهنده مواد انفجاری و وجود پیوندهای مولکولی مشترک، گزینش روش‌های تفکیک مناسب برای آن‌ها را مشکل ساخته است. روش‌های بیناب‌نمایی رامان و فروشکست القایی لیزری در این حوزه کاربرد فراوان دارند. برای مقادیر کم این مواد سیگنال رامان ضعیف بوده و از سوی دیگر بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری برای شناسایی آن‌ها نیازمند استفاده از روش‌های آماری می‌باشد. در این تحقیق با محاسبه ضریب همبستگی شدت‌های هر دو روش برای چهار ماده انفجاری *RDX*، *TNT*، *HMX* و *PETN* روش مناسب برای آنالیز هرجفت از آن‌ها ارائه‌شده است.

کلیدواژه- بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری، بیناب‌نمایی رامان، ضریب همبستگی، مواد انفجاری.

Application of Raman spectroscopy and LIBS to identify explosive materials

Samaneh Shahab, Marziyeh Hemati Farsani, Abolhasan Mobasheri and Seyyed Mohammad Reza Darbani
Optics & Laser Science and Technology Research Center, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan

Abstract-Because of similarity explosive component elements and exist same molecular bound, choosing a suitable separation methods have been complicated. LIBS and Raman spectroscopy methods are useful in this field. Raman signal is weak for small amount and LIBS required to statistical method for identification these materials. In this research, correlation coefficient values obtain from intensity of two methods was calculated for RDX, TNT, HMX and PETN. Suitable method for detection of pair of them have been proposed.

Keywords: LIBS, Raman spectroscopy, Correlation Coefficient, explosive materials.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-29]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

۱- مقدمه

امروزه برای شناسایی مواد انفجاری از روش‌های بیناب‌نمایی لیزری به دلیل ویژگی‌های عملکردی ذاتی نظیر حساسیت و دقت بالا، غیر مخرب و سریع بودن استفاده می‌شود.

فاکتور انتخاب پذیری[۱] در یک روش آنالیزی بیانگر توانایی تفکیک و تعیین اجزای آنالیت در یک مخلوط بدون تداخل با بقیه اجزاست. به‌عبارت‌دیگر تفکیک‌پذیری یک روش آنالیز، تفاوت قائل شدن بین انواع مواد با ساختار شیمیایی نزدیک به یکدیگر است که خود یک موضوع چالش‌برانگیز در مباحث آنالیزی می‌باشد.

بیناب‌نمایی رامان روشی قدرتمند برای ارزیابی ساختار و ترکیب شیمیایی مولکول‌ها بر پایه پراکندگی ناکشسان نور است. اختلاف بین طول‌موج نور فرودی و نور پراکنده‌شده که از گذارهای چرخشی و ارتعاشی ماده ناشی می‌شود، اطلاعات اثرانگشتی از ماده را حاصل می‌کند[۱].

بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری(LIBS) یک روش آنالیز عنصری برای تعیین اجزای یک ماده بر پایه گسیل‌های اتمی است که اخیراً به‌صورت چشمگیری برای شناسایی برخی از ترکیب‌های آلی استفاده می‌شود[۲]. با توجه به ویژگی روش فوق که مبتنی بر آنالیز عنصری می‌باشد، استفاده از روش‌های آماری نظیر PCA، PLS و... که فرآیندی زمان‌بر است، جهت شناسایی ترکیبات مولکولی یکسان امری اجتناب‌ناپذیر است.

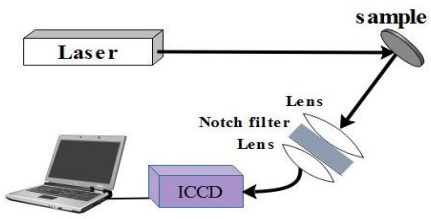
آنالیز ویژگی‌های مولکولی یا عنصری همیشه به‌تنهایی برای تفکیک ترکیبات از یکدیگر تعیین‌کننده نیست. به همین علت روش‌های آنالیزی عنصری نظیر LIBS به‌نوعی تکمیل‌کننده روش‌های آنالیزی مولکولی همانند رامان در شناسایی ترکیبات مشابه به شمار می‌رود. از سوی دیگر در شناسایی ترکیبات آلی با استفاده از روش LIBS به دلیل مشترک بودن عناصر تشکیل‌دهنده (اکسیژن، هیدروژن، نیتروژن و کربن) شاهد خطوط گسیلی یکسانی در بیناب ثبت‌شده خواهیم بود که این موضوع سبب کاهش توان تفکیک چنین ترکیباتی خواهد شد[۳].

به‌منظور بهره‌گیری از نتایج هردو روش و انتخاب روش مناسب برای آنالیز هر جفت از مواد منفجره از ضریب همبستگی استفاده می‌شود. در این پژوهش روش مناسب آنالیزی برای شناسایی چهار ترکیب انفجاری RDX، TNT، HMX و PETN با استفاده از محاسبه ضریب همبستگی بین جفت شدت‌های آن‌ها پیشنهاد شده است.

۲- مواد و چیدمان آزمایش

چهار ترکیب انفجاری $HMX(C_4H_8N_8O_8)$ ،$TNT(C_7H_5N_3O_6)$ ، $RDX(C_3H_6N_6O_6)$ و $PETN(C_5H_8O_{12})$ که در طبقه‌بندی ترکیبات انفجاری نظامی کاربرد فراوان دارند، در این تحقیق استفاده شدند. این مواد در ابتدا به‌صورت پودر بوده که برای افزایش دقت آنالیز با استفاده از پرس هیدرولیکی به قرص‌هایی با قطر ۱cm تبدیل شدند.

در چیدمان رامان از هماهنگ دوم لیزر Nd:YAG (Q-Smart850-Quantel) با پهنای پالس ۷ns±۲ و نرخ تکرار ۱۰Hz و انرژی ۳۰mj استفاده شد. با توجه به پایین بودن انرژی لیزر امکان تخریب در نمونه‌ها وجود نداشت. نمونه‌ها در زاویه ۳۰ درجه نسبت به نور فرودی لیزر قرار داده شد. از عدسی با فاصله کانونی ۱۰سانتی‌متر برای جمع‌آوری نور پراکنده‌شده و فیلتر میان نگذر هولوگرافی[۲] برای حذف نور لیزر استفاده شد. بیناب‌سنج (ME5000) ساخت شرکت Andor با توان تفکیک ۰/۰۱ nm مجهز به دوربین (iStar ICCD (DH334T برای ثبت بیناب‌های رامان استفاده شد. میانگین بیناب‌ها در زمان ۱۰ ثانیه ثبت شد و با توجه به مناسب بودن نسبت سیگنال به نوفه از خاصیت گیت‌پذیری ICCD استفاده نشد. طرحواره چیدمان فوق در شکل(۱) نشان داده‌شده است.



شکل ۱: طرحواره چیدمان بیناب‌نمایی رامان

برای ثبت بیناب LIBS از سامانه LIBSCAN100 ساخت شرکت Applied Photonics استفاده شد. در این سامانه از هماهنگ اصلی لیزر Nd:YAG با طول‌موج ۱۰۶۴ نانومتر، انرژی خروجی ۱۰۰ mJ، پهنای تپ ۷ ns ±۲ و نرخ تکرار ۱

[۱] Selectivity factor

[۲] Notch filter

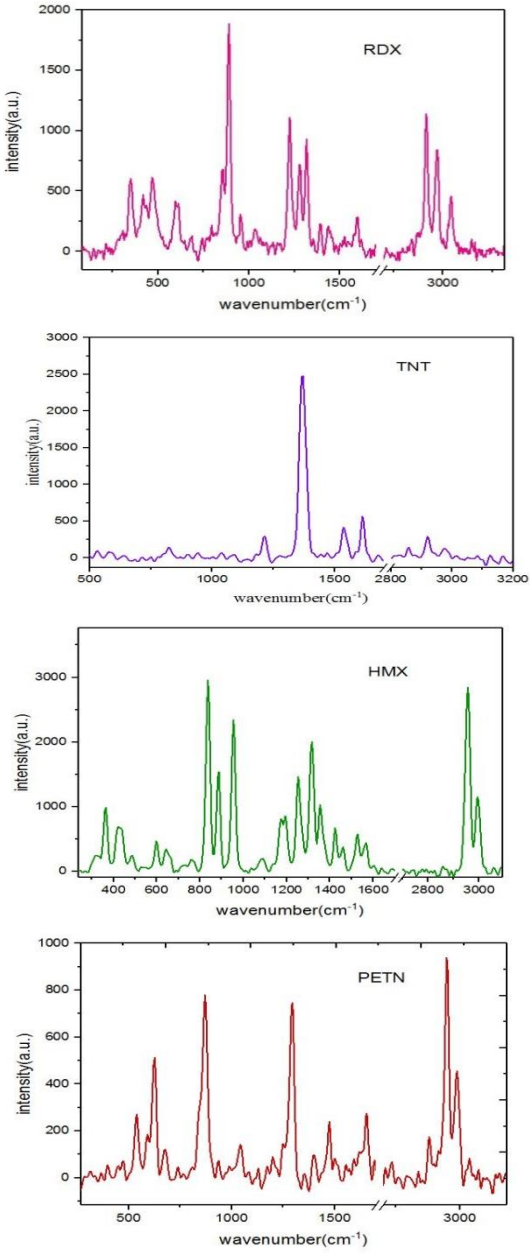
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-29]

هرتز استفاده می‌شود. آشکارساز این سامانه CCD بوده که بیناب‌سنج آن دارای توان تفکیک‌پذیری ۰/۰۴ نانومتر در محدوده طول‌موجی ۱۰۵۷-۱۸۲ نانومتر می‌باشد. برای ثبت بیناب‌های با وضوح بهتر از زمان تأخیر ۱/۶ میکروثانیه استفاده شد.

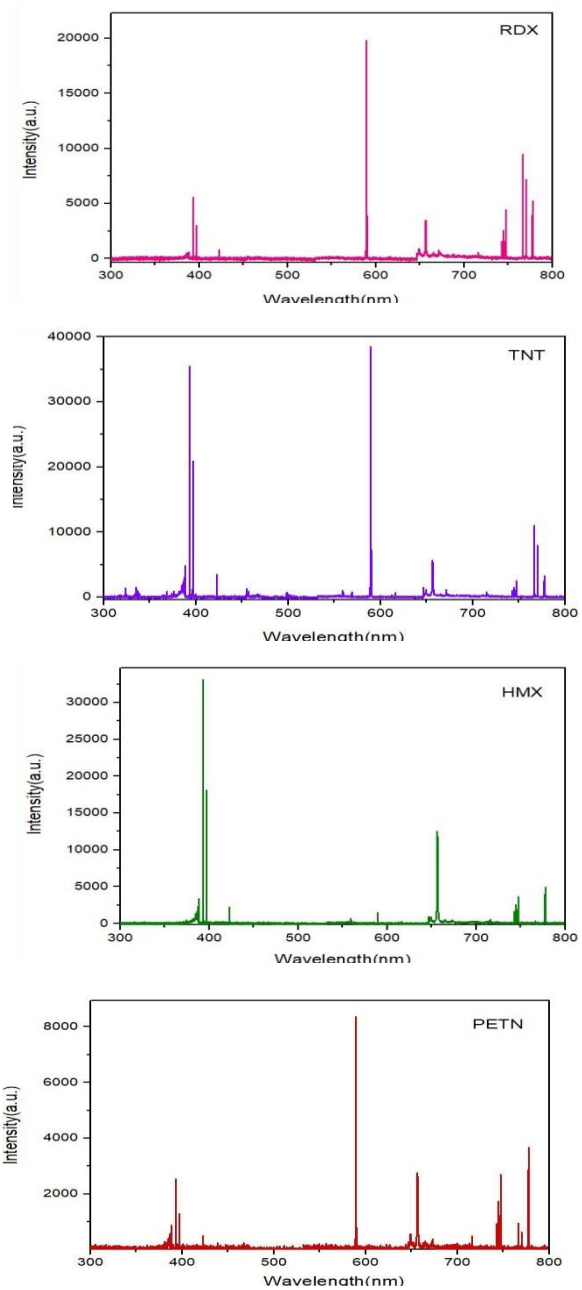
۳-داده‌ها و نتایج

بیناب‌های رامان و LIBS نمونه‌های RDX، TNT، HMX و PETN در شکل‌های ۲ و ۳ به‌صورت جداگانه رسم شده‌اند.



شکل ۲: بیناب رامان ترکیبات انفجاری RDX، TNT، HMX و PETN

همان‌طور که در شکل‌ها مشاهده می‌شود، بیناب‌های رامان مربوط به نمونه‌های RDX و HMX شبیه به یکدیگر بوده و عملاً در خیلی از قله‌ها نظیر(cm^{-1} ۸۸۴ و ۹۵۷ و ۸۴۱ و ۱۳۱۴) دارای همپوشانی می‌باشند. از سوی دیگر در نمونه RDX نسبت به TNT چنین همپوشانی‌ای دیده نمی‌شود و با استفاده از بیناب‌نمایی رامان به‌خوبی می‌توانند تفکیک شوند.



شکل ۳: بیناب LIBS ترکیبات انفجاری RDX، TNT، HMX و PETN

برای رفع مشکل فوق همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، از بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری که بر مبنای آنالیز عنصری استوار است، کمک گرفته می‌شود. همان‌طور که در شکل۳ دیده می‌شود، در مورد نمونه‌های RDX و HMX تفکیک‌پذیری نسبی که بیشتر در اختلاف شدت گسیل بیناب‌ها دیده می‌شود اشاره کرد. به همین صورت بیناب

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-29]

LIBS مربوط به نمونه‌های RDX و TNT همپوشانی شدیدی در طول‌موجهای مربوط به هیدروژن (۶۵۶/۳۰nm)، اکسیژن (۷۷۷/۲۶nm) و نیتروژن (۸۶۸/۰۲nm) دارند که برای تفکیک آن‌ها می‌توان از داده‌های بیناب رامان استفاده کرد.

به‌منظور ارائه راهکار آماری جهت فرایند فوق از ضریب همبستگی استفاده می‌شود. ضریب همبستگی کمیتی است که میزان رابطه خطی بین دو متغیر یا دو مجموعه از متغیرها را بیان می‌کند و از این کمیت جهت اندازه‌گیری میزان شباهت بیناب‌های مربوط به دو ماده استفاده می‌شود که از رابطه ذیل محاسبه می‌شود:

$$r=\frac{\sum_{i=1}^{n}((x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y}))}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i-\bar{x}\right)^2\sum_{i=1}^{n}\left(y_i-\bar{y}\right)^2}}$$

که $\bar{X}$ و $\bar{Y}$ مقادیر میانگین شدت‌های بینابی رامان وLIBS مربوط به نمونه‌های مختلف می‌باشد. این کمیت دارای مقادیر بین صفر تا یک بوده که هر چه مقدار آن بزرگ‌تر باشد، نشان‌دهنده شباهت بیشتر بیناب‌های هر دو ماده بوده و عملاً سختی شناسایی آن‌ها را نشان می‌دهد.

نتایج محاسبه ضرایب همبستگی بیناب‌های رامان وLIBS چهار ترکیب فوق نسبت به یکدیگر در جدول (۱) آورده شده است.

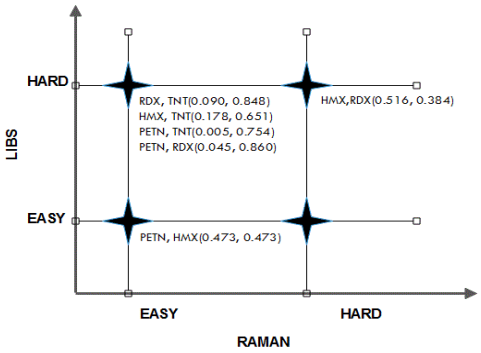
جدول ۱: مقادیر ضریب همبستگی محاسبه‌شده

نواحی رنگ خورده مربوط به بیناب‌نمایی LIBS و بدون رنگ مربوط به بیناب‌نمایی رامان است.

	TNT	RDX	HMX	PETN
TNT		۰/۰۹۰	۰/۱۷۸	۰/۰۰۵
RDX	۰/۸۴۸		۰/۵۱۶	۰/۰۴۵
HMX	۰/۶۵۱	۰/۳۸۴		۰/۴۷۳
PETN	۰/۷۵۴	۰/۸۶۰	۰/۴۷۳	

همان‌طور که در جدول (۱) نشان داده‌شده است بیشترین مقدار ضریب همبستگی برای داده‌های LIBS (۰/۸۴۸) مربوط به نمونه‌های RDX وTNT بوده که عملاً نشان‌دهنده سختی شناسایی آن‌ها با این روش می‌باشد. در مقابل کمترین داده (۰/۳۸۴) مربوط به RDX و HMX می‌باشد که توانایی روش فوق در شناسایی آن‌ها را نشان می‌دهد. از سوی دیگر بیشترین مقادیر ضریب همبستگی در بین داده‌های رامان به نمونه‌های RDX و HMX (۰/۵۱۶) و کمترین آن‌ها به TNT وPETN (۰/۰۰۵) اختصاص دارد که تفسیر آن‌ها مانند مورد قبلی است.

سهولت و سختی شناسایی مواد با استفاده از روش‌های فوق بر اساس داده‌های جدول (۱) در نمودار شکل (۴) نشان داده‌شده است. روند نتایج این تحقیق با پژوهش‌های مشابه تطابق خوبی داشته ولیکن به دلیل استفاده از مواد با درصدهای خلوص متنوع در پژوهش‌های پیشین تطبیق دقیق کمی وجود ندارد[۴].



شکل۴ : سهولت و سختی شناسایی مواد با استفاده از داده‌های ضرایب همبستگی

۴-نتیجه‌گیری

در این تحقیق برای آنالیز و شناسایی بهتر نمونه‌های مواد منفجره که اغلب ازنظر ساختار مولکولی مشابه می‌باشند، از روش‌های بیناب‌نمایی رامان و فروشکست القایی لیزری استفاده‌شده است. به‌منظور راهنمایی بهتر در انتخاب روش کارآمدتر بیناب‌نمایی از ضریب همبستگی استفاده شد. نتایج پژوهش نشان داد که با استفاده از داده‌های مربوط به محاسبه ضریب همبستگی برای آنالیز هر جفت از مواد، می‌توان از روش مناسب‌تر استفاده کرد.

مراجع

[1] M. Lopez-Lopez, C. Garcia-Ruiz, “Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives”, Trends in Analytical Chemistry. **54**, pp. 36-44, 2014.

[2] S. J. Mousavi, M. Hemati Farsani, S. M. R. Darbani, A. Mousaviazar, M. Soltanolkotabi, A. Eslami Maj, “CN and C_2 vibrational spectra analysis in molecular LIBS of organic materials” Appl. Phys. B, 122-106, 2016.

[3] C.Lo´,pez-Moreno, S. Palanco, J. Javier Laserna,, F, DeLucia Jr, A, W. Miziolek, J, Rose, R.A. Waltersc and A. I. Whitehoused, “Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces” J. Anal. At. Spectrom **21**, 55–60 .2006.

[4] J. Moros, J. A. Lorenzo, and J. J. Laserna, “Standoff detection of explosives: critical comparison for ensuing options on Raman spectroscopy–LIBS sensor fusion,” Anal. Bioanal. Chem. **400**, 3353–3365, Jul. 2011.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-29]